

Evolución Geoquímica del Material Particulado Atmosférico en Zonas Cerámicas y Mineras de Andalucía. Implicaciones en Calidad del Aire

/ JESÚS D. DE LA ROSA / ANA M. SÁNCHEZ DE LA CAMPA VERDONA / YOLANDA GONZÁLEZ CASTANEDO / ROCÍO FERNÁNDEZ CAMACHO

Unidad Asociada CSIC-Universidad de Huelva "Contaminación Atmosférica. Centro de Investigación en Química Sostenible, CIQSO. Edificio Robert H Grubbs. Campus El Carmen. 21071 Huelva.

INTRODUCCIÓN

El aerosol atmosférico (partículas sólidas y/o líquidas suspendidas en la Atmósfera) constituye un cóctel complejo desde el punto de vista geoquímico (Moreno et al., 2006), estando formado por partículas de origen natural (crustales, aerosol marino y biogénicas), partículas procedente del transporte a larga distancia desde centros de combustión (sulfato, nitrato, amonio y hollín ó soot), y partículas de origen local, principalmente antropogénicas, y derivadas de las emisiones de los vehículos e industrias.

El estudio de la composición química del material particulado atmosférico (MPA) posee una gran importancia al incidir directa e indirectamente sobre el clima, y afectar de forma negativa a la salud humana y ecosistemas de interés ambiental. En este sentido, los gestores de la Calidad del Aire utilizan los avances científicos con objeto de legislar e implementar leyes encaminadas a obtener una mejor calidad del aire para los ciudadanos.

Los parámetros que contemplan las directivas europeas, Reales Decretos nacionales y Decretos autonómicos son gases contaminantes (SO₂, NO₂, CO, O₃, entre otros) y partículas atmosféricas (PM10 a PM2.5). También, y desde los años 1999 y 2003 se contemplan límites objetivos (no obligado cumplimiento pero sí de seguimiento) para elementos tóxicos y cancerígenos en

PM10 tales como Pb, As, Ni y Cd (e. g. EU, 2004; EU, 2008).

Aunque en una menor proporción que las fuentes naturales, las emisiones antropogénicas derivadas de la minería y metalurgia incluyen una alta concentración de elementos tóxicos en el aire. Se destacan las operaciones de extracción de carbón (Jones et al., 2002), extracción de concentrados metálicos (Ekosse et al., 2004), transporte del mineral (Aneja et al., 2012), abandono (Moreno et al., 2007; Zota et al., 2009; Sánchez de la Campa et al., 2011a), accidentes de balsas mineras (Querol et al., 1999), tratamiento-fundición de carbón (Querol et al., 1996;) y concentrados metálicos (Querol et al., 2002; Bernabé et al. 2005; Alastuey et al., 2006; Sánchez de la Campa et al., 2011b; Fernández Camacho et al., 2012; Csavina et al., 2011; 2012).

En Andalucía, la minería juega un papel relevante en el desarrollo regional al ser uno de los ejes impulsores de la economía. La necesidad de búsqueda y explotación de nuevos recursos mineros ha supuesto un gran empuje a principios del año 2000, principalmente en el sector de la cerámica estructural (Bailén) y minería-metalurgia del Cobre (minas de Las Cruces - Gerena - y Aguas Teñidas - Almonaster la Real - en Faja Pirítica, y Atlantic Copper en Huelva).

En la actualidad, la minería se desarrolla con métodos de búsqueda, extracción y tratamiento de las materias primas cada vez con mayor implicación

medioambiental y social (Minería Sostenible, Oyarzún y Oyarzun, 2011).

En este trabajo se sintetizan los resultados sobre la evolución geoquímica del MPA en los centros de producción de cerámica estructural (Bailén) y explotación y metalurgia de sulfuros (Faja Prítica y Entorno Ría de Huelva) de Andalucía desde principios del año 2000.

La composición química del MPA ha evolucionado de manera contrapuesta en función de la crisis económica y el tipo de actividad implicada.

BAILÉN

Bailén ha sido considerado uno de los principales centros de producción de ladrillo y cerámica artesanal de España (Galán et al. 2002), llegando a alcanzar hasta más de una veintena de empresas dedicadas a la fabricación de cerámica estructural (hasta 4 MTn en 2008, Fig. 1). Sin embargo, el declive ocasionado por la

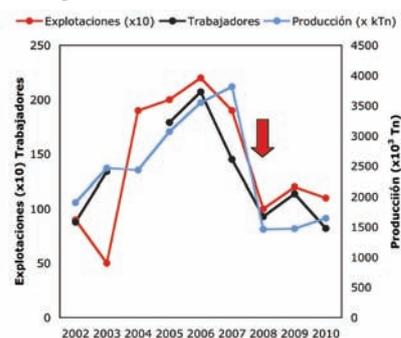


fig. 1. Evolución del sector de la cerámica estructural en Bailén (2002-2010).

palabras clave: Aerosoles Atmosféricos, Geoquímica, Cerámica, Sulfuro, Andalucía

key words: Atmospheric Aerosols, Geochemistry, Ceramic, Sulphide, Andalucía

“burbuja económica” de la construcción, ha provocado un cierre de empresas de hasta un 80%.

Galán *et al.* (2002) realizan un trabajo pionero en el estudio de la calidad del aire, al cuantificar la contribución de F- y Cl- al aire derivado principalmente de la cocción de la arcilla en hornos Hoffman. La fuente de combustión de estos hornos es una mezcla de coque de petróleo con altas concentraciones de S, V y Ni, y orujillo (residuo de la producción del aceite de oliva).

Las materias primas de la cerámica estructural se centran en arcillas (Permotrias a Mioceno) explotadas en canteras próximas a la población de Bailén. La aportación al aire de partículas fugitivas también es importante durante la extracción, transporte y almacenamiento (Sánchez de la Campa *et al.*, 2010). También se destaca las emisiones originadas en hornos de cerámica artesanal (“morunos”). En este caso, la fuente de combustión de los hornos es madera, aunque ocasionalmente puede usarse otros materiales (plásticos y goma).

Bailén se ha caracterizado por una mala calidad del aire debido a la industria cerámica ubicada en su municipio. Se destacan los incumplimientos en niveles de PM10 ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ promedio anual y 35 superaciones diarias de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ al año) y SO_2 (superaciones horarias $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$), según la Directiva Europea 2008/50/EC (EU, 2008).

Después de distintas campañas de muestreo intensivo y análisis químico de MPA realizadas entre los años 2003-2004, la Consejería de Medio Ambiente publica en el año 2006 un Plan de Mejora de la Calidad del Aire en el Municipio de Bailén (Decreto 31/2006), con objeto de corregir los impactos de la actividad cerámica en la población. Entre otras medidas se destaca la implementación de gas natural en los hornos dedicados a la fabricación de cerámica estructural.

En la Fig. 2 se ha representado la evolución promedio mensual de PM10 y SO_2 desde el año 1996 a 2012, observándose un descenso acusado de los niveles y consiguiente mejora de la calidad del aire en estos dos parámetros,

con una disminución de $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de PM10 y $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_2 al año.

Desde el punto de vista químico, Bailén se ha caracterizado por altas concentraciones de Ni y V en PM10 (de la Rosa *et al.*, 2010), derivado principalmente de la combustión en los hornos Hoffman de coque de petróleo (Sánchez de la Campa *et al.* 2010). La concentración media anual de Ni en PM10 ha superado el límite objetivo de $20 \text{ ng}/\text{m}^3$ según la Directiva Europea 2004/107/EC (EU, 2004). El descenso de estos dos metales, ha sido importante desde el año 2003 suponiendo un descenso de $13.2 \text{ ng}/\text{m}^3$ y $2.53 \text{ ng}/\text{m}^3$ al año, respectivamente para V y Ni.

En la mayoría de los componentes químicos, se ha observado la misma tendencia, con un cambio importante en la concentración en el año 2008. Se estima que el Plan de Calidad promovido por la Consejería de Medio Ambiente ha sido un motivo en el descenso, aunque al igual que en lo observado con los parámetros económicos en la Fig. 1, el declive en la producción de ladrillos ha sido un factor importante en la mejora

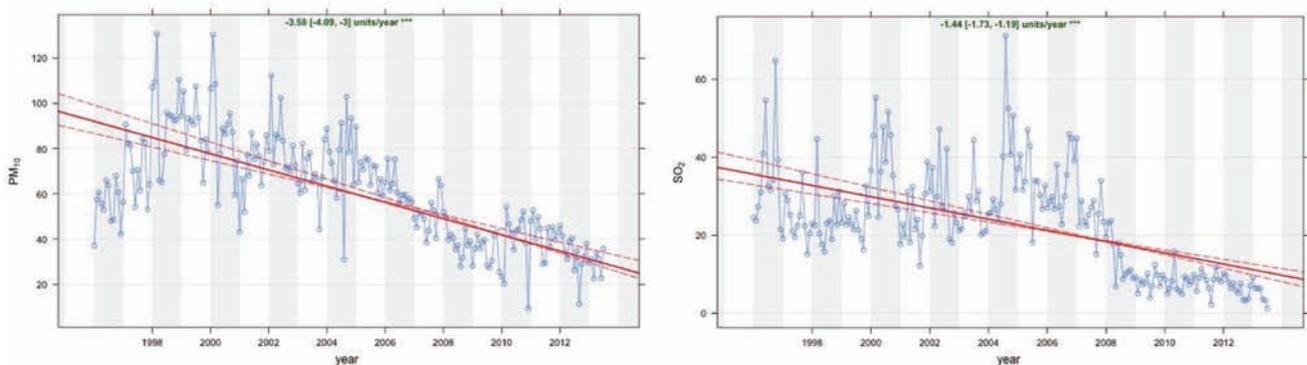


fig 2. Variación PM10 y SO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) entre los años 1996-2012 en Bailén

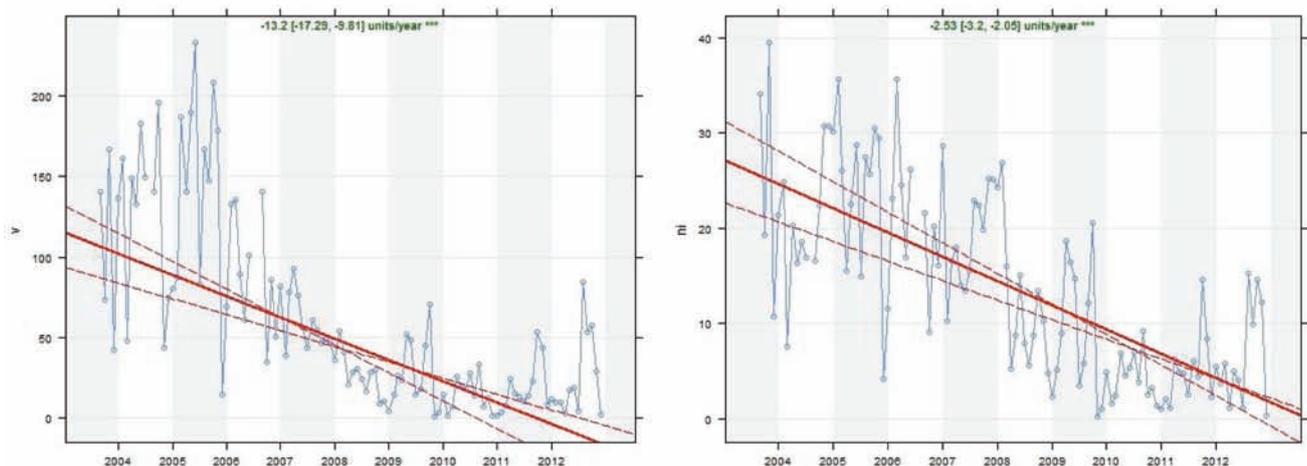


fig 3. Variación V y Ni (ng/m^3) en PM10 entre los años 2003-2012 en Bailén

de la calidad del aire en Bailén.

FAJA PIRÍTICA Y ENTORNO RÍA DE HUELVA

Desde el punto de vista histórico, el SO de España, y más concretamente la Faja Pirítica Ibérica, ha sido una zona de intensa actividad minero-metalúrgica desde épocas romanas hasta la actualidad. En el siglo XIX la extracción del mineral coexistía con una fundición rudimentaria basada en las denominadas "teleras": hornos de leña con sulfuros polimetálicos que se mantenían en combustión durante semanas.

En 1970, y con motivo de la implantación en el Entorno de la Ría de Huelva del 2º Plan de Desarrollo Industrial, se pone en marcha una fundición de Cu próxima a la ciudad de Huelva (Polígono Industrial Punta del Sebo). En la actualidad es la segunda fundición de sus características en Europa, con una facturación en 2011 de 2,147 millones de euros y una producción total de 247,000 Tn de cátodos de Cu (*com. per. Atlantic Copper, 2012*).

La actividad minero-industrial ha sido referida para explicar la alta mortalidad por cáncer que sufre esta región de España (*López Abente et al., 2006*), conformando un "triángulo del cáncer" entre las provincias de Cádiz, Sevilla y Huelva, con extensiones hacia Extremadura (*Benach et al., 2003*).

Se ha realizado una caracterización geoquímica en PM10 durante los años 2009 a 2011, en tres estaciones de muestreo representativas de la zona minera (Ayuntamiento de Nerva, Distrito Minero de Riotinto), zona urbana con influencia industrial (Campus Universitario del Carmen, Huelva) y fondo rural (CIECEM, Matalascañas, próximo al Parque Nacional de Doñana) (*Fig. 4*), con objeto de caracterizar las



Fig 4. Mapa de las estaciones de muestreo en la provincia de Huelva.

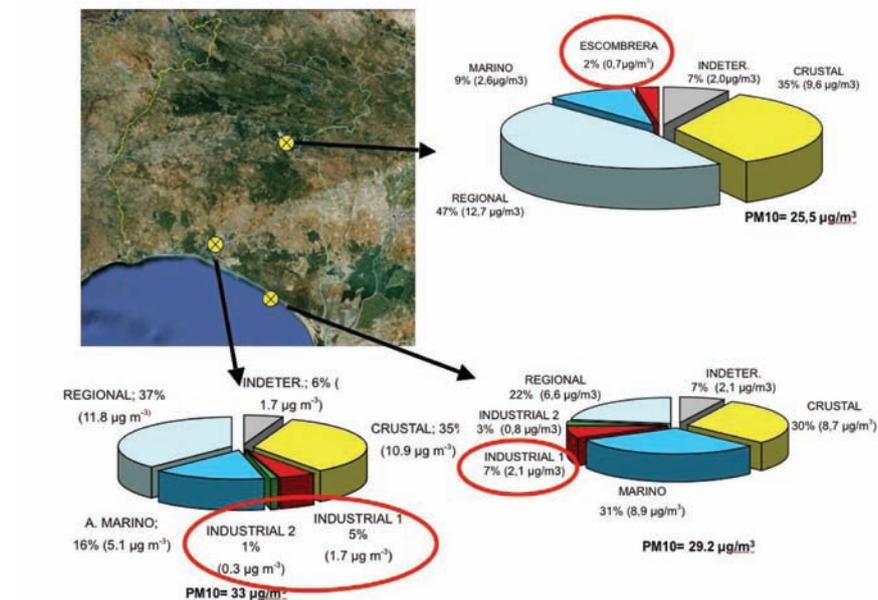


Fig 5. Contribución de fuentes de PM10

anomalías geoquímicas principales en elementos tóxicos, conocer su estacionalidad y valorar su contribución de fuentes. Normalmente, las operaciones de extracción y fundición ocurren en la misma mina. Aunque las explotaciones mineras en Riotinto están abandonadas, es una buena oportunidad para conocer el alcance de las emisiones de residuos mineros y compararlas con las derivadas de la fundición.

Las principales anomalías se han observado en Huelva capital con altas concentraciones en PM10 de Zn (64.4 ng/m³), As (5.87 ng/m³), Se (1.51 ng/m³), Cd (0.71 ng/m³), Sn (2.09 ng/m³), Sb (1.27 ng/m³), Pb (12.6 ng/m³) y Bi (0.97 ng/m³) frente a 23.4-24.5 ng/m³ en Zn, 1.43-1.10 ng/m³ en As, 0.46-0.30 ng/m³ en Se, 0.20-0.13 ng/m³ en Cd, 0.95-0.66 ng/m³ en Sn, 0.38-0.37 ng/m³ en Sb, 5.34-5.14 ng/m³ en Pb, y 0.08 ng/m³ en Bi en Matalascañas y Nerva, respectivamente.

La media obtenida para As es muy cercana a 6 ng/m³, límite objetivo referido por la 2008/50/EC para As en PM10. En ningún caso se superan los límites de Cd (5 ng/m³), Ni (20 ng/m³) y Pb (500 ng/m³) en PM10.

En general, la distribución de los elementos tóxicos muestra un patrón en zig-zag, aunque en Huelva capital y Matalascañas, y en el caso de Cu-Pb-As y V-Ni, respectivamente, se observan máximas concentraciones en verano.

A nivel de la Comunidad Autónoma de

Andalucía, y en comparación con las concentraciones obtenidas en otras estaciones representativas en la región, se confirman las anomalías geoquímicas en As, Se, Bi, Cd, y Pb (*de la Rosa et al., 2010*).

El estudio de un muestreo realizado en la ciudad de Huelva durante una campaña intensiva indica como durante los episodios de fumigación de SO2 a la ciudad, aumenta la concentración de partículas ultrafinas y As, Cu y Zn en el aire (*Fernández Camacho et al., 2012*).

La aplicación de un estudio de contribución de fuentes según *Thurston y Spengler (1985)* basado en un análisis de componentes principales y regresión multilínea, ha permitido cuantificar la fuente industrial procedente del Polígono Punta del Sebo en Huelva capital (*Fig. 5*). Se ha obtenido un valor de 2 µg/m³ (6% del total) parecido al factor obtenido en Matalascañas (2.1 µg/m³, 7% del total) de carácter también industrial y con la misma signatura geoquímica que en el caso de la ciudad de Huelva.

En Nerva, la contribución de las escambreras supone solamente 0.7 µg/m³ (2% del total). Aunque la disponibilidad de elementos tóxicos en los residuos mineros es alta (*Romero et al., 2006*), las partículas originadas desde las escambreras mineras por acción del viento son normalmente de tamaño de grano grueso, teniendo en este caso solamente un impacto de tipo local.

Se concluye que las altas temperaturas

originadas en procesos de fundición producen partículas de elementos tóxicos (e.g. As, Se, Bi, Cd y Pb) en la fracción fina-ultrafina, con alto tiempo de residencia, permitiendo el transporte a larga distancia. De esta forma, las partículas derivadas de centros metalúrgicos pueden alcanzar zonas de alto interés ecológico y clasificadas como áreas de "aire limpio" (e.g. Parque Nacional de Doñana).

AGRADECIMIENTOS

Esta contribución se ha realizado en homenaje al Profesor Emilio Galán Huertos. A él y a su equipo de investigación de la Universidad de Sevilla le agradecemos la colaboración en los trabajos realizados en el estudio de la calidad del aire de la Faja Pírfica Ibérica. También sus estudios de Mineralogía Ambiental del Aerosol Atmosférico han influenciado en los trabajos realizados el Entorno de Bailén y Ría de Huelva.

A la Consejería de Medio Ambiente (10/2013/PC/00) y Consejería de Economía Innovación, Ciencia y Empleo (2011 RNM 7800) de la Junta de Andalucía, Plan Nacional de I+D+i (CGL2011-28025).

REFERENCIAS

- Alastuey, A., Querol, X., Plana, F., Viana, M., Ruiz, C.R., de la Campa, A.S., de la Rosa, J., Mantilla, E., dos Santos, S.G. (2006): Identification and chemical characterization of industrial particulate matter sources in southwest Spain. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56, 993-1006.
- Aneja, V.P., Isherwood, A., Morgan, P. (2012): Characterization of particulate matter (PM10) related to surface coal mining operations in Appalachia. *Atm. Env.*, 54, 496-501.
- Benach, J., Yasui, Y., Borrell, C., Rosa, E., Pasarín, M.I., Benach, Español, E., Martínez, J.M., Daponte, A. (2003): Examining geographic patterns of mortality. *The Atlas of mortality in small areas in Spain (1987-1995): Eur. J. of Pub. Health*, 13, 115-123.
- Bernabé, J., Carretero, M. I., Galán, E. (2005): Mineralogy and origin of atmospheric particles in the industrial area of Huelva (SW Spain). *Atm. Env.*, 39, 6777-6789.
- Csavina, J., Landázuri, A., Wonaschütz, A., Rine, K., Rheinheimer, P., Barbaris, B., Conant, W., Sáez, A.E., Betterton, E.A. (2011) Metal and Metalloid Contaminants in Atmospheric Aerosols from Mining Operations. *Water Air Soil Pollut.*, 221, 145-157
- Field, J., Taylor, M.P., Gao, S., Landázuri, A., Betterton, E.A. A., Sáez, E. (2012): A review on the importance of metals and metalloids in atmospheric dust and aerosol from mining operations. *STOTEN*, 433, 58-73.
- De la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Quero, I. X., González Castanedo, Y., Fernández Camacho, R., Stein, A.F. (2010): Using geochemical maps in PM10 defining the atmospheric pollution in Andalusia (Southern Spain). *Atm. Env.*, 44, 4595-4605.
- EKosse, G., van den Heever, D.J., de Jager, L., Totolo O. (2004): Environmental chemistry and mineralogy of particulate air matter around Selebi Phikwe nickel-copper plant, Botswana. *Min. Eng.*, 17, 349-353.
- EU, (2004): 2004/107/CE Council directive relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *The Council of the European Union*.
- EU, (2008): 2008/30/CE Council directive on ambient air quality and cleaner air for Europe. *The Council of the European Union*.
- Galán, E., González, I., Fabbri, B., (2002): Estimation of fluorine and chlorine emissions from Spanish structural ceramic industries. *The case study of the BaileÁLn area, Southern Spain. Atmospheric Environment* 36, 5289-5298.
- Fernández-Camacho, R., Rodríguez, S., de la Rosa, J.D., Sánchez de la Campa, A.M., Alastuey, A., Querol, X., González-Castanedo, Y., García-Orellana, I., Nava, S. (2012): Source apportionment of ultrafine particles in Huelva industrial city. *Atm. Env.*, 61, 507-517.
- Jones, T. Blackmore, P., Leach, M., Bérubé, K., Sexton, K., Richards, R. (2002): Characterisation of airborne particles collected within and proximal to an opencast coalmine: South Wales, U.K.: *Env. Mon. Assessment*, 75, 293-312.
- Lopez-Abente, G., Aragones, N., Ramis, R., Hernandez-Barrera, V., Perez-Gomez, B., Escolar- Pujolar, A., Pollan, M. (2006): Municipal distribution of bladder cancer mortality in Spain: Possible role of mining and industry. *BMC Public Health*, 6:17, doi:10.1186/1471-2458-6-17.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sanchez de la Campa, A., Artinano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W. (2006): Variations in atmospheric pm trace metal content in spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atm. Env.*, 40, 6791-803.
- Oldroyd, A., McDonald, I., Gibbons, W. (2007): Preferential Fractionation of Trace Metals-Metalloids into PM10 Resuspended from Contaminated Gold Mine Tailings at Rodalquilar, Spain. *Water Air Soil Pollut.*, 179, 93-105.
- Oyarzún, J., Oyarzun, R. (2011): *Minería Sostenible: Principios y Prácticas*. Ediciones GEMM - Aula2puntonet. 418 pp.
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Mantilla, E., and Plana, F. (1996): Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atm. Env.*, 30, 3557-72.
- Alastuey A, López-Soler A, Plana F, Mesas A, Ortiz L, Alzaga R, Bayona JM, de la Rosa J (1999): Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the aznalcollar toxic spill, south-west Spain during the soil reclamation activities. *STOTEN* 242 89-104.
- Alastuey, A., de la Rosa, J.D., Sanchez-de-la-Campa, A., Plana, F., and Ruiz, C.R. (2002): Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atm. Env.*, 36, 3113-25.
- Romero, A., González, I., Galán, E. (2006): Estimation of potential pollution of waste mining dumps at Peña del Hierro (Pyrite Belt, SW Spain) as a base for future mitigation actions. *App. Geoch.*, 21, 1093-1108.
- Sánchez de la Campa, A.M., de la Rosa, J.D., González-Castanedo, Y., Fernández Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X., Pio, C. (2010): Assessment of the impact on the PM10 and PM2.5 level and chemical composition due to ceramic industries of bricks in BaileÁLn (South of Spain). *Atmospheric Research* 96, 633e644.
- Fernández Caliani, J.C., Gonzalez-Castanedo Y. (2011a): Impact of abandoned mine wastes on atmospheric respirable particulate matter in the historic mining district of Rio Tinto (Iberian Pyrite Belt). *Env. Res.*, 111, 1018-1023.
- Gonzalez-Castanedo, Y., Fernández-Camacho, R., Alastuey, A., Querol, X., Stein, A., Ramos, J.L., Rodríguez, S., García Orellana, I., Nava, S. (2011b): Assessment levels and chemical composition of APM in a city near a Cu-smelter factory in Spain. *J. Environ. Monit.*, 13, 1276-1287.
- Thurston, G.D., Spengler, J.D., (1985): A quantitative assessment of source contribution to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston. *Atm. Env.*, 19, 9-25.
- Zota, A.R., Willis, R., Rebecca, J., Norris, G.A., Shine, J.P. (2009): Impact of Mine Waste on Airborne Respirable Particulates in Northeastern Oklahoma, United States. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 59, 1347-1357.